

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-061090

(43)Date of publication of application : 04.03.1994

(51)Int.CI.

H01G 4/12

(21)Application number : 04-207753

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1992

(72)Inventor : NAGAI ATSUO
KATO JUNICHI
NISHIMURA TSUTOMU
OKANO KAZUYUKI
KAMATA TAKEKI
SUZUKI TOSHIYUKI
ISHIKAWA MARIKO

(54) MANUFACTURE OF MULTILAYERED CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a manufacturing method capable of easily manufacturing a multilayered ceramic capacitor of small-sized large capacitance wherein a green sheet can be easily thinned, its management is facilitated, and the generation of cracks and delamination is restrained.

CONSTITUTION: A metal film 2 turning to an inner electrode layer is formed on a base film 1 by evaporating nickel, and a ceramic dielectric layer 3 is formed on the metal film 2, thereby forming a green sheet. The base film is peeled after a next green sheet is stacked and compression-bonded on the surface of the green sheet wherein the base film 1 is peeled. A specific number of green sheets are laminated by repeating each stacking, compression bonding, and peeling. By the above manufacturing method, the surface is kept flat when the green sheet is thinned, and delamination and cracks are not generated because the green sheets are carried and laminated in the state that the green sheets are retained by the base films. Hence the lamination of many green sheets is possible and large capacitance can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2970238

[Date of registration] 27.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第2970238号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月2日

(24) 登録日 平成11年(1999)8月27日

(51) Int. C1.⁶

H 01 G 4/12

識別記号

3 6 4

F I

H 01 G 4/12 3 6 4

請求項の数 6

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-207753

(73) 特許権者 000005821

(22) 出願日 平成4年(1992)8月4日

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(65) 公開番号 特開平6-61090

(72) 発明者 長井 淳夫

(43) 公開日 平成6年(1994)3月4日

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

審査請求日 平成9年(1997)7月15日

(72) 発明者 加藤 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 西村 勉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

審査官 柄名 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層セラミックコンデンサの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】ベースフィルム上に薄膜形成方法により所定のパターンを有する金属膜を形成する第1工程と、次に前記金属膜を覆うように前記ベースフィルム上にセラミック誘電体層を形成してベースフィルム付きグリーンシートを作製する第2工程と、次に誘電体シート上に前記ベースフィルム付きグリーンシートを前記誘電体シートと前記ベースフィルム付きグリーンシートのセラミック誘電体層とが接するように重ね合わせた後、前記ベースフィルムを剥離する第3工程と、

次に前記第1工程および第2工程によって得られた別のベースフィルム付きグリーンシートのセラミック誘電体層と前記第3工程で得られたグリーンシートとが接するように重ね合わせた後、前記ベースフィルムを剥離し

2

て、さらに積層する第4工程と、次に前記第4工程と同様の方法で所定回数繰り返してグリーンシートを積層する第5工程と、次に前記グリーンシートを切断してチップを作成し、前記チップを焼成する第6工程と、前記チップに外部電極を形成する第7工程とを備えた積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項2】金属膜の厚みが0.1~1.0μm、セラミック誘電体層の厚みが2~8μmである請求項1記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項3】薄膜形成方法が蒸着方法またはスパッタリング方法である請求項1記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項4】所定のパターンを有するマスク用フィルムを介して金属膜を形成する請求項1記載の積層セラミック

クコンデンサの製造方法。

【請求項 5】金属膜の薄膜形成方法により形成する代りに、あらかじめ金属膜を表面に形成した金属膜形成用フィルムを所定のパターンの接着層を形成したベースフィルムに重ね合せ、前記金属膜形成用フィルム面側を表面に凸部を設けて前記所定のパターンに対応するパターンを形成したポンチにより加圧して前記接着層を介して前記ベースフィルム上に金属膜を形成する請求項 1 記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 6】接着層が、フェノール系樹脂、ケトン系樹脂およびブチラール系樹脂のうちのいずれか 1 つからなる請求項 5 記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は積層セラミックコンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化および高性能化に伴い、これに使用される積層セラミックコンデンサにおいても小型化および大容量化の要望がますます高まっている。

【0003】以下、従来の積層セラミックコンデンサの一般的な製造方法について説明する。まず、チタン酸バリウム等の誘電体粉末に有機バインダ等を加えたスラリーを用いてドクターブレード法等によりポリエスチル等の有機フィルム上に誘電体層を形成した後、この有機フィルムを剥離してセラミックグリーンシートを作製する。そして、このセラミックグリーンシートの片側表面に白金、パラジウム、ニッケルまたはパラジウム-銀合金等を主成分とする導電体ペーストをスクリーン印刷し、内部電極層となる導電体層を形成する。

【0004】次に、この導電体層を形成したセラミックグリーンシートを所定枚数、誘電体層と導電体層とが交互に配置されるように積層し、圧着する。そして個片のチップに切断した後焼成し、誘電体層と内部電極層とが交互に積層された焼結体チップを得る。さらに、この焼結体チップの所定の表面部分に内部電極層と導通接続する外部電極を形成し、積層セラミックコンデンサを完成させる。

【0005】なお、セラミックグリーンシートにおける導電体層の形成には、上述のように導電体ペーストをスクリーン印刷する方法が一般的に用いられているが、誘電体層および内部電極層の薄層化による小型、大容量化を実現するため、導電体層を蒸着やスパッタリング等の薄膜形成方法により形成する方法も知られている（たとえば特開昭 64-42809 号公報）。この方法の一例を紹介すると、まずフィルム上に内部電極層となる金属膜を蒸着し、レジストを用いてフォトリソグラフィ手段によりパターン化した後、この金属膜を誘電体層に圧着

してフィルムを剥すセラミックグリーンシートの作製方法である。このような薄膜形成方法を用いることにより、印刷方法による数 μm 以上の厚みの導電体層を $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下に薄層化できる。

【0006】以上に述べた導電体層を形成したセラミックグリーンシートを積層した後圧着する製造方法以外に、転写工法と呼ばれる製造方法も知られている（たとえば特開平 1-270212 号公報）。この方法の一例について説明すると、まずベースフィルム上に導電体ペーストをスクリーン印刷して内部電極層となる導電体層を形成し、さらにこの導電体層を覆うように誘電体セラミックを主成分とするスラリーを塗布して電極埋め込み生シートを作製する。

【0007】次に、この電極埋め込み生シートのベースフィルムを剥した面に別の電極埋め込み生シートをその誘電体層が接するように重ね合せてベースフィルム面から圧着し、その後ベースフィルムを剥がす。この圧着および剥離を電極埋め込み生シート一枚ごとに繰り返して積層し、さらにチップに切断後焼成および外部電極形成を行って積層セラミックコンデンサを完成させる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化の有効な手段の 1 つは、その製造に用いるグリーンシートの誘電体層および導電体層の厚みを薄くすることである。これにより、従来と同一積層枚数の場合は小型化が、同一寸法の場合は積層枚数の増大による大容量化がそれぞれ図られる。したがって、薄層化の試みが昨今多々なされているが、上記の従来の製造方法においては以下に述べる問題点がある。

【0009】すなわち、誘電体層上に印刷方法により導電体層を形成したセラミックグリーンシートを用いた場合には、導電体層が薄いと焼成後に電極切れを起し易く緻密で電気抵抗の良好な内部電極層が形成されない。良好な内部電極層を形成するためには厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の導電体層が必要であり、これ以下の厚みにすることは困難である。さらに誘電体層の厚みを薄くすると、たとえば $10\text{ }\mu\text{m}$ より薄くすると、導電体ペーストに含有されている有機溶剤とともに導電体成分も一部誘電体層の表面近傍に浸透し、焼成後の積層セラミックコンデンサにおいて内部電極層間の短絡現象が発生し易くなる。さらに導電体層の誘電体層に対する厚みが相対的に厚くなつてセラミックグリーンシートの凸部の段差が大きくなり、このため、これを多数枚積層して圧着する際に導電体層の非形成部分には十分な圧力がかからず、誘電体層間の接着が不十分となって焼成後デラミネーション（層間剥離）やクラックが発生し易くなる。

【0010】また、印刷による導電体層形成の代りに薄膜形成方法により金属膜を形成したセラミックグリーンシートを用いた場合は、誘電体層および金属膜双方の厚みを薄くしても上述の緻密な内部電極層が形成されにく

いことや短絡現象に関する問題は発生しないものの、誘電体層をあまり薄くすると上記と同様のデラミネーションやクラックの発生問題が起る。したがって、誘電体層を薄くするには限界がある。さらにこの場合は、誘電体層の薄層化によりその機械的強度が低下するため、積層工程におけるフィルム剥離後のセラミックグリーンシートの搬送時に欠けや割れ等が発生し易く、セラミックグリーンシートの取り扱いがやっかいとなるという問題がある。

【0011】また、前述の埋め込み生シートを用いる場合は、その表面の凹凸はなくなるため、デラミネーションやクラックの発生は抑えられるものの、導電体層が印刷方法により形成されているため、誘電体層を薄くすると、上述の印刷により導電体層を形成した場合と同様に短絡現象が発生する。

【0012】そこで本発明は上記問題点に鑑み、グリーンシートの薄層化が可能でかつその取り扱いが容易であり、さらに内部電極層間の短絡現象やデラミネーションの発生を抑えた小型、大容量の積層セラミックコンデンサが容易に製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、ベースフィルム上に薄膜形成方法により所定のパターンを有する金属膜を形成する第1工程と、次に前記金属膜を覆うように前記ベースフィルム上にセラミック誘電体層を形成してベースフィルム付きグリーンシートを作製する第2工程と、次に誘電体シート上に前記ベースフィルム付きグリーンシートを前記誘電体シートと前記ベースフィルム付きグリーンシートのセラミック誘電体層とが接するように重ね合わせた後、前記ベースフィルムを剥離する第3工程と、次に前記第1工程および第2工程によって得られた別のベースフィルム付きグリーンシートのセラミック誘電体層と前記第3工程で得られたグリーンシートとが接するように重ね合わせた後、前記ベースフィルムを剥離して、さらに積層する第4工程と、次に前記第4工程と同様の方法で所定回数繰り返してグリーンシートを積層する第5工程と、次に前記グリーンシートを切断してチップを作成し、前記チップを焼成する第6工程と、前記チップに外部電極を形成する第7工程とを備えたものである。

【0014】

【作用】この製造方法によると、ベースフィルム上に内部電極層となる金属膜を形成後、この金属膜を覆うようにセラミック誘電体層を形成することにより、金属膜付きグリーンシート表面の平坦化を図ることができ、積層体形成時に内部電極層の有無による段差を解消することができる。また内部電極層となる金属膜を薄膜形成方法により形成するため、薄層化しても緻密であり、電極切

れや電気抵抗不良が発生しない。また内部電極を印刷方法で形成する場合のように、導電体ペーストがセラミック誘電体層に浸透することが無いため、セラミック誘電体層を薄層化しても焼成後の内部電極層間の短絡現象が発生しない。さらに、金属膜付きグリーンシート同士を重ね合わせてからベースフィルムを剥離するので、金属膜付きグリーンシートの搬送時や積層体形成時の金属膜付きグリーンシートの取り扱いが容易で、クラックやデラミネーションの原因となる割れや欠け等の破損を防止することができる。従って、高積層化、薄層化を必要とする小型で大容量の積層セラミックコンデンサを生産性良く得ることができる。

【0015】また、薄層化したグリーンシートを積層する際、ベースフィルムで支持したまま搬送して圧着後ベースフィルムを剥離除去する工法であるため、搬送時や積層時に欠けや割れが発生することなく、グリーンシートの取り扱いが容易である。さらに金属膜をセラミック誘電体層中に埋め込んだグリーンシートであるための表面の凹凸がほとんどなく、また一枚毎に圧着するためグリーンシート間の接着性が向上し、焼成後のデラミネーションの発生が抑えられる。

【0016】

【実施例】

(実施例1) 図1は、本発明の第1の実施例における積層セラミックコンデンサの製造に使用するグリーンシートの断面図である。同図において、1はポリエチレンテレフタレートからなるベースフィルム、2はベースフィルム1上に形成された内部電極層となるニッケルからなる金属膜、3はこの金属膜2を覆うように形成されたセラミック誘電体層である。

【0017】このグリーンシートの製造方法は、まず、図2のマスク用フィルムの部分平面図に示すように、内部電極層となる部分に穴4を設けた所定のパターンを有するマスク用フィルム5を予め用意し、これを基板としてのベースフィルム1と重ね合せて真空蒸着装置に挿入配置する。そして、蒸着源のニッケルを加熱蒸発させてマスク用フィルム5上から蒸着し、ベースフィルム1上に所定のパターンを有する金属膜2を形成する。

【0018】次に、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体粉末120重量部、ポリビニルブチラール樹脂30重量部、ブチルカルビトール150重量部、フタル酸ジオクチル4重量部を配合し、ボールミルで20時間混練してセラミック誘電体層形成用のスラリーを作製し、このスラリーを用いてベースフィルム1上に金属膜2を覆うようにリバースロール法によりセラミック誘電体層3を形成する。このようにしてグリーンシートを複数枚準備する。

【0019】次に、このグリーンシートを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法について、図3の積層方法説明用の断面図を用いて説明する。まず、予め上記ス

ラリーを用いて作製した無効層となる誘電体シート6上にグリーンシートのセラミック誘電体層3を下側にしてグリーンシートを重ね、ベースフィルム1上から圧着する。この圧着とヒータを有するポンチ(図示せず)を用い、100～120℃に加熱した状態で50～200kg/cm²の圧力を加えて行う。その後ベースフィルム1を剥離し、その剥離後の金属膜2が現れた面に次のグリーンシートをそのセラミック誘電体層3を下側にして重ね、ベースフィルム1上から上記と同様の加熱圧着を行う。そしてベースフィルム1を剥離し、さらにその上にグリーンシートを重ねる。このグリーンシートの重疊、圧着、剥離の手順を順次繰返し、所望の枚数を積層した後最後に無効層となる誘電体シートを重ねて圧着し、金属膜2とセラミック誘電体層3とが交互に積層された積*

*層体を作製する。

【0020】次に、この積層体を個片に切断してチップにし、このチップを1300℃の温度で焼成した後、図4の積層セラミックコンデンサの断面図に示すように、両端部に外部電極7を形成する。本実施例ではこのような製造方法により、内部電極層8となる金属膜2の厚みが0.1～1.0μm、焼結後の誘電体層9となるセラミック誘電体層3の厚みが2～8μmのグリーンシートを用い、積層数150層の積層セラミックコンデンサを作製し、その内部構造を観察してクラックおよびデラミネーションの内部欠陥の発生率(単位%)を調べた。その結果を(表1)に示す。

【0021】

【表1】

| 誘電体層厚さ(μm) | | 2 | 4 | 6 | 8 |
|-------------------|-----|----|----|----|----|
| 金属膜 厚さ (μm) | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 0.7 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| | 1.0 | 35 | 35 | 20 | 15 |

【0022】(表1)から明らかなように、本実施例においてはセラミック誘電体層3の厚みを8μm以下と著しく薄層化しても内部欠陥の発生率は35%以下と小さく、特に金属膜2の厚みを0.7μm以下とした場合には、内部欠陥はほとんど発生しない。なお、比較のため、従来の製造方法を用いて薄層化したもの、すなわち、層さ10μmの誘電体層上に厚さ5μmの導電体層をスクリーン印刷法により形成したセラミックグリーンシートを150層積層し、焼成して積層セラミックコンデンサを作製した。そしてその内部欠陥の発生率を調べた結果、ほぼ全試料にデラミネーション等の発生が認められ、発生率はほぼ100%であった。

【0023】また、上記本実施例および比較例について短絡現象の発生の有無を調べた結果、本実施例の試料では短絡現象の発生は皆無であるのに対し、比較例では60%以上の発生率であった。

【0024】以上の説明から明らかなように、ベースフィルム1上に蒸着法により金属膜2を形成し、その上にセラミック誘電体層3を形成したグリーンシートを用い、このグリーンシート一枚毎の重ね合せ、圧着、剥離を繰り返して積層する製造方法で作製した積層セラミックコンデンサは、グリーンシートの表面が平坦でかつベースフィルム1に支持された状態で搬送および積層され

るため、クラックやデラミネーションの内部欠陥の発生が従来法によるものに比べて著しく低減され、また内部電極層に蒸着法による金属膜2を用いているため、短絡現象の発生も抑えられる。

【0025】特に、金属膜2の厚みを0.1～0.7μm、セラミック誘電体層の厚みを2～8μmとしたグリーンシートを用いた場合には、多数枚積層しても内部欠陥や短絡現象は発生せず、歩留り良く小型、大容量の積層セラミックコンデンサが製造できる。また、マスク用フィルムを用いて金属膜2を形成し、その上にセラミック誘電体層3を形成するため、セラミック誘電体層上に予めフィルム上に形成した金属膜を転写する従来の方法よりもグリーンシートの製造工程が簡略化され、製造コストの低減が図れる。

【0026】(実施例2)次に、第2の実施例として、実施例1とは内部電極層となる金属膜の形成方法が異なるグリーンシートを用いて積層セラミックコンデンサを作製する例を示す。まず、金属膜形成用フィルムを用意し、その全面にニッケルを蒸着して金属膜を作製する。またこれとは別に、表面の内部電極層に対応する部分にフェノール系樹脂、ケトン系樹脂またはブチラール系樹脂からなる接着層を形成したベースフィルムを用意する。そして、金属膜と接着層とが接するように金属膜形

成用フィルムとベースフィルムとを重ね合せ、内部電極層に対応する部分に凸部を形成したポンチを有するプレスに挿入して、接着層のパターンとポンチの凸部のパターンとを一致させて加熱圧着する。加熱圧着条件は、加熱温度は100～120℃、加圧力は50～700kg/cm²である。これにより、ベースフィルム上に所定のパターンを有する金属膜が形成される。

【0027】次に、実施例1と同様にこの金属膜を形成したベースフィルム上にセラミック誘電体層を形成してグリーンシートを作製し、さらに実施例1と同様にグリーンシートの重ね合せ、圧着、剥離の手順を繰り返して積層した後、チップ化のための切断、焼成、外部電極形成を行い、積層セラミックコンデンサを作製する。

【0028】以上のような作製方法により、金属膜の厚みが0.1～0.7μm、セラミック誘電体層の厚みが2～8μmのグリーンシートを用いて積層数150層の積層セラミックコンデンサを作製し、クラックおよびデラミネーションの発生率を調べた。その結果、この場合も実施例1の場合と同様、内部欠陥の発生はほとんど認められなかった。なお、金属膜形成用フィルム上にシリコン系樹脂、メラミン系樹脂またはエポキシ系樹脂からなる離型剤を塗布した上に金属膜を蒸着すると、金属膜形成用フィルムの剥離時における剥離性が向上して金属膜の形状不良の発生が抑えられ、グリーンシートの生産歩留りが向上する。

【0029】なお、実施例1、2では、金属膜の材料にニッケルを用いた例を示したが、本発明はこれに限定されるものではなく、銅、パラジウム、銀-パラジウム合金など導電性に優れた他の金属を用いてもよい。また、金属膜の形成方法には蒸着以外にスパッタリングを用いることも可能である。特に、蒸着法は蒸発速度が速いため金属膜の短時間形成が可能で望ましい薄膜形成方法であるが、金属膜の材料が合金系の場合は組成変動が起り易いため、この場合はスパッタリングを用いることが望ましい。

【0030】また実施例1では、金属膜のパターン形成をマスク蒸着により金属膜の形成と同時に使う製造工程の簡単な方法を示したが、製造工程はやや複雑になるもののフォトリソグラフィを利用する方法、すなわちパターン化されていない金属膜上にレジストをパターン印刷してレジストの非形成部分の金属膜をエッチング除去

し、その後レジストを有機溶剤により除去する方法を用いても、実施例1と同様の内部欠陥や短絡現象の発生抑制効果が得られる。

【0031】

【発明の効果】以上本発明によると、ベースフィルム上に内部電極層となる金属膜を形成後、この金属膜を覆うようにセラミック誘電体層を形成することにより、金属膜付きグリーンシート表面の平坦化を図ることができ、積層体形成時に内部電極層の有無による段差を解消することができる。また内部電極層となる金属膜を薄膜形成方法により形成するため、薄層化しても緻密であり、電極切れや電気抵抗不良が発生しない。また内部電極を印刷方法で形成する場合のように、導電体ペーストがセラミック誘電体層に浸透することが無いため、セラミック誘電体層を薄層化しても焼成後の内部電極層間の短絡現象が発生しない。さらに、金属膜付きグリーンシート同士を重ね合わせてからベースフィルムを剥離するので、金属膜付きグリーンシートの搬送時や積層体形成時の金属膜付きグリーンシートの取り扱いが容易で、クラックやデラミネーションの原因となる割れや欠け等の破損を防止することができる。従って、高積層化、薄層化を必要とする小型で大容量の積層セラミックコンデンサを生産性良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例における積層セラミックコンデンサの製造に用いるグリーンシートの断面図

【図2】同マスク用フィルムの部分平面図

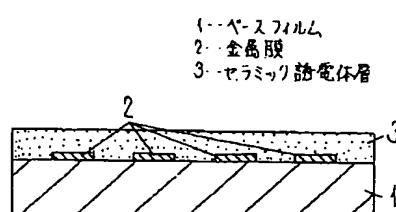
【図3】同グリーンシートの積層方法を説明するための断面図

【図4】本発明の第1の実施例における積層セラミックコンデンサの断面図

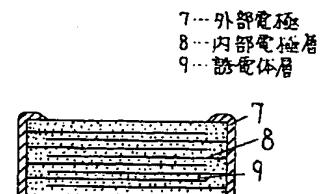
【符号の説明】

- 1 ベースフィルム
- 2 金属膜
- 3 セラミック誘電体層
- 4 穴
- 5 マスク用フィルム
- 7 外部電極
- 8 内部電極層
- 9 誘電体層

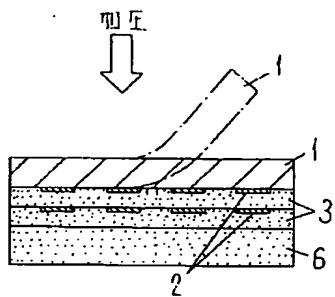
【図1】



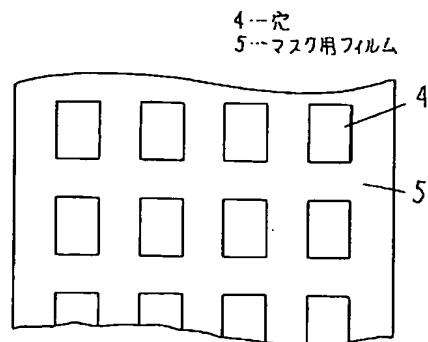
【図4】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 岡野 和之
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(72) 発明者 鎌田 雄樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(72) 発明者 鈴木 俊之
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 石川 真理子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(56) 参考文献 特開 昭60-83315 (J P, A)
特開 平1-321612 (J P, A)
(58) 調査した分野(Int. C1. a, D B名)
H01G 4/12